7.3 수소 원자 (Hydrogen Atom)

이 절에서는 수소 원자처럼 원자핵 주위를 도는 전자가 하나여서 수소 원자와 같은 방식으로 풀 수 있는 수소꼴 원자(hydrogen-like atom)에 대해서 살펴보기로 하겠다. 원자핵이 양성자 Z 개를 포함하여, 즉, 원자번호가 Z 이고, 원자핵 주위에 전자가 하나뿐인 수소꼴 원자의 위치에너지는 다음과 같은 쿨롱퍼텐셜(Coulomb pontential)로 주어진다.

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

이 경우 슈뢰딩거 방정식의 각 방정식은 변하지 않아 동일하지만, 지름 방정식은 3차원 구면상자와 위치에너지 부분에서 다음과 같이 달라진다.

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}\left\{E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + \frac{Ze^2}{r}\right\}R = 0$$

이 경우 유효퍼텐셜은

$$V_{eff.} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

로 주어져, r 이 작은 영역에서는 장벽으로 작용하지만, r 이 커질수록 쿨롱퍼텐셜의 크기가 더 커져서 우물형태인 음의 값으로 작용하게 된다. 그러므로 $E > 0$ 인 경우 무한대까지 입자가 존재할 수 있으므로 자유상태(free state)가 되고, $E < 0$ 인 경우 쿨롱 장벽에 의하여 입자가 무한대에는 존재할 수 없으므로 속박상태(bound state)를 이루게 된다. 이제부터는 1장에서 보어 모형을 통하여 구했던 수소 원자의 에너지 준위와 고유상태를 알아보기 위하여 $E < 0$ 인 속박상태의 경우에 대하여 살펴보기로 하겠다.

먼저 위의 슈뢰딩거 지름 방정식의 양변에 $\frac{\hbar^2}{-8mE}$을 곱한 다음, $k^2 \equiv -\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$ 로 정의하고, $\rho \equiv 2kr$, $\lambda \equiv \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2|E|}} = \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{-\frac{m}{2E}}$ 로 치환하면 다음 방정식을 얻는다.

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R = 0$$

위 방정식은 $\rho \to \infty$ 일 경우, $\frac{d^2R}{d\rho^2} - \frac{R}{4} \simeq 0$ 로 쓰여지므로, 그 해가 $R \sim e^{\pm\frac{\rho}{2}}$ 의 형태로 주어짐을 쉽게 알 수 있다. 여기서 $+\frac{\rho}{2}$의 해는 발산하므로, 해가 될 수 없다. 그러므로 위 방정식의 해를 일단 $R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}G(\rho)$ 로 놓고 위 방정식을 만족하는 $G(\rho)$를 구해보자. 그러면 위 방정식은 $G(\rho)$에 대한 다음 방정식으로 변환된다.

$$\frac{d^2G}{d\rho^2} - \left(1 - \frac{2}{\rho}\right)\frac{dG}{d\rho} + \left(\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)G = 0$$

이 미분방정식은 일반화된 멱급수(generalized power series)를 사용하여 풀 수 있는데, 이를 프로베니우스 방법(Frobenius method)이라고 한다. 이는 이차 미분방정식에 대한 푹스의 정리(Fuchs' theorem)에 기반하고 있다. 푹스의 정리에 의하면 다음의 이차 미분방정식

$$\frac{d^2y}{dx^2} + f(x)\frac{dy}{dx} + g(x)y = 0$$

에서 $(x-x_0)f(x), (x-x_0)^2 g(x)$ 가 $x=x_0$에서 유한할 때, 우리는 $x=x_0$를 정규특이점 (regular singular point)이라고 하며, 이러한 경우 적어도 하나의 해가 프로베니우스 방법의 일반화된 멱급수 $y=(x-x_0)^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n (x-x_0)^n$, $(a_0 \neq 0)$ 형태로 주어진다는 것이다. 이를 위의 지름 방정식의 경우에 적용하면 우리는 $G(\rho)$의 일반해를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$G(\rho)=\rho^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

이를 대입하면 위 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sum_{n=0}^{\infty}\left((n+s)(n+s-1)a_n\rho^{n+s-2}-(1-\frac{2}{\rho})(n+s)a_n\rho^{n+s-1}+(\frac{\lambda-1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2})a_n\rho^{n+s}\right)=0$$

여기서 변수의 가장 낮은 차수의 계수가 만족하는 방정식을 지표방정식(indicial equation)이라고 하는데, 위 식에서 가장 낮은 차수는 ρ^{s-2}이며 위에서 그 계수들은 다음을 만족해야한다.

$$s(s-1)a_0\rho^{s-2}+2s\,a_0\rho^{s-2}-l(l+1)a_0\rho^{s-2}=0$$

그러므로 ρ^{s-2}항의 계수들은 다음 관계를 만족하여야 한다.

$$s(s-1)a_0+2s\,a_0-l(l+1)a_0=0, \quad \text{즉} \quad s(s+1)-l(l+1)=0 \ .$$

그러므로 $s=l$ 이거나 $s=-l-1$이 되어야 하는데, 이중 $s=-l-1$는 원점에서 급수를 발산하게 하므로 해가 될 수 없다. 그러므로 우리는 $G(\rho)$를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$G(\rho)=\rho^l \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

이제 급수전개 계수 a_n 들 사이의 관계를 알아보자.

위에서 ρ^{n+l-1} 의 계수들을 다음관계를 만족하여야 한다.

$$(n+1+l)(n+l)a_{n+1}-(n+l)a_n+2(n+1+l)a_{n+1}+(\lambda-1)a_n-l(l+1)a_{n+1}=0$$

이를 정리하면 $(n+1)(n+2l+2)a_{n+1}=[(n+l)-(\lambda-1)]a_n$ 이 되어 우리는 계수 a_n과 계수 a_{n+1}사이에 다음의 회귀 관계식(recursion relation)을 얻는다.

$$a_{n+1}=\frac{n+l-\lambda+1}{(n+1)(n+2l+2)}a_n$$

그런데 여기서 주의할 점은 $n\to\infty$ 가 되면 $\frac{a_{n+1}}{a_n}\sim\frac{1}{n}$이 되어, $G(\rho)\sim\sum_n\frac{\rho^n}{n!}\sim e^{\rho}$ 가 되는데, 이는 지름 부분 파동함수를 $R(\rho)\sim e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^l e^{\rho} \sim e^{\frac{\rho}{2}}\rho^l$ 로 만들어 $\rho\to\infty$가 될 때 발산하게 하므로 파동함수로서 적당하지 않다. 그러므로 이를 방지하기 위하여 주어진 어떤 특정한 $n=N$ 에서 급수가 중단되어야 한다. 즉, $\frac{a_{N+1}}{a_N}=0$ 이 되어야 한다. 이는 어떤 $n=N$ 에서 $N+l+1-\lambda=0$이 만족되어야 함을 의미하며, 우리는 이를 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$n_{\max}\equiv N=\lambda-l-1$$

여기서 N과 l은 정수이므로 이 관계를 만족시키려면(즉, 해가 되려면) λ도 정수가 되어야 한다. (아직 l이 정수가 되어야 한다는 것을 배우지 않았지만, 나중에 살펴볼 각운동량의 양자화에서 l은 $0,1,2,3,\ldots$의 값을 갖는 영이 아닌 정수이어야 한다.) 그러므로 우리는 이

제 $\lambda \equiv n$으로 놓고 이를 주양자수(principal quantum number)라고 부른다. (여기서 n은 위의 미분방정식 풀이 과정에서 급수전개시 사용한 n이 아님에 주의하여야 한다.) 그러면 앞에서 주어진 관계식 $\lambda = \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{-\frac{m}{2E}}$ 에서 에너지는 다음과 같이 주어짐을 알 수 있다.

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 \lambda^2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2}$$

여기서 $R \equiv \frac{me^4}{2\hbar^2}$를 리드버그 상수(Rydberg constant)라고 하며 13.6 eV의 값을 갖는다. 그러므로 수소꼴 원자의 에너지 준위를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_n = -\frac{Z^2 R}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

이 결과는 1장에서 계산한 보어 모형의 결과와 같음을 보여준다.

이제 다시 지름 방정식의 해로 돌아가면, $G(\rho) = \rho^l \sum_{p=0}^{N} a_p \rho^p$ 로 주어지므로 그 해는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} G(\rho) = e^{-\rho} \rho^l \sum_{p=0}^{N} a_p \rho^p, \quad N = n - l - 1$$

여기서 $\sum_{p=0}^{N} a_p \rho^p \equiv H(\rho)$는 버금 라게르 다항식(associated Laguerre polynomial)이라 부르며 $H(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$로 표시한다. 그리고 이 함수는 다음의 미분방정식을 만족한다.

$$\frac{d^2 H}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\frac{dH}{d\rho} + \frac{n-l-1}{\rho} H = 0$$

여기서 주목할 점은 $n = N + l + 1$이고, $N \geq 0$ 인 정수이므로, $l \leq n-1$의 관계가 항상 만족되어야 한다는 점이다. 이러한 관계는 다음에 배울 궤도 각운동량의 양자수가 가질 수 있는 값을 주양자수에 의하여 결정짓는 아주 중요한 결과이다. 그리고 지름 방정식의 해는 n과 l 값에 모두 의존하므로 통상 수소꼴 원자의 지름 방정식의 해는 다음과 같이 표현한다.

$$R_{nl}(\rho) = A_{nl}\, e^{-\rho} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$$

여기서 A_{nl}은 규격화 상수이다.

지금까지의 결과를 종합하면, 수소꼴 원자의 파동함수와 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\, Y_l^m(\theta, \phi), \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$$

$$E_n = -\frac{Z^2 R}{n^2}$$

아직까지 m에 대한 값은 정해지지 않았다. 그러나 앞 절에서 주어진 $\sim e^{im\phi}$ 형태의 해를 살펴보면 m이 정수값을 가져야 함을 곧 알 수 있다. 왜냐하면, 주어진 물리계는 ϕ와 $\phi + 2\pi$에 대하여 동일한 상태(동일한 파동함수)가 되어야하기 때문이다. 하지만 아직까지 m이 가질 수 있는 값의 범위는 정할 수 없는데, 이 범위는 다음에 살펴볼 궤도 각운동량의 양자화에서 그 값이 $-l \leq m \leq l$ 사이의 정수로 주어진다. 끝으로 한 가지 더 주목할 점은 여기서 구한 에너지 준위는 주양자수 n 에만 의존한다는 점이다. 그런데 파동함수는 서로

다른 l, m 값에 따라 달라지므로 겹침상태들(degenerate states)을 이루게 된다. 실제로 주어진 n에 대하여 $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ 가지의 서로 다른 l이 가능하고, 주어진 l에 대하여 다시 $2l+1$ 가지의 m이 가능하므로, 동일한 에너지를 갖는 겹침상태의 수는 다음과 같이 주어진다.

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2 \times \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

그러므로 수소꼴 원자에서는 주어진 에너지 준위 n에서 n^2 개의 겹침상태들을 갖는다.
